

УДК 661.174 + 667.6

DOI: 10.15587/1729-4061.2017.107281

*Синтезовано наносрібло методом інтеркаляції іонного срібла в міжшарові порожнини монтморилоніту. Визначено стійкість інтумесцентних покриттів складу поліфосфат амонію/пентаеритрит/меламін/співполімер етиленвінілацетату/оксид титану з домішками Ag-форми монтморилоніту по відношенню до цвілевих і деревофарбувальних грибів. Встановлено, що суміш Ag-монтморилоніту з монтморилонітом, модифікованим полігексаметиленгуанідиновим катионом, забезпечує клас біоцидної ефективності покриття «високоєфективний»*

**Ключові слова:** наносрібло, полігексаметиленгуанідин, вогнезахист, монтморилоніт, антибактеріальні покриття, інтумесцентні композиції

*Синтезировано наносеребро методом интеркаляции ионного серебра в межслоевые пространства монтмориллонита. Определена устойчивость интумесцентных покрытий состава полифосфат аммония/пентаэритрит/меламин/сополимер этиленвинилацетата/оксид титана с добавками Ag-монтмориллонита по отношению к плесневым и деревоокрашивающим грибам. Установлено, что смесь Ag-монтмориллонита и монтмориллонита, модифицированного полигексаметиленгуанидиновым катионом, обеспечивает класс биоцидной эффективности покрытия «высокоэффективный»*

**Ключевые слова:** наносеребро, полигексаметиленгуанидин, огнезащита, монтмориллонит, антибактериальные покрытия, интумесцентные композиции

## 1. Вступ

При розробці технологічних процесів та обладнання, проектування, будівництва, реконструкції та експлуатації фармацевтичних підприємств слід керуватися вимогами GMP та стандартів безпеки. Одним з основних критеріїв виготовлення лікарських засобів є чистота виробничих приміщень. Це обумовлює особливі вимоги до стін та внутрішніх будівельних конструкцій, а відповідно й до оздоблення – лако-фарбувальних матеріалів (ЛФМ) Згідно з положеннями Регламенту (ЄС) № 305/2011 [1] ЛФМ повинні задовольняти основним екологічним і санітарним стандартам, а також вимогам пожежної безпеки:

– відсутність негативного впливу шкідливих хімічних сполук і компонентів покриття на організм людини та навколишнє середовище;

– хімічна та екологічна безпека при пожежі – обмеження поширення вогню та диму, мінімальний токсичний вплив продуктів горіння на здоров'я людини і навколишнє середовище;

# ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НАНОСРІБЛА НА АНТИБАКТЕРІАЛЬНІ ПОКРИТТЯ ПРОТИПОЖЕЖНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПІДПРИЄМСТВ

**Л. М. Вахітова**

Кандидат хімічних наук,  
провідний науковий співробітник\*

E-mail: L.M.Vakhitova@nas.gov.ua

**В. І. Бессарабов**

Кандидат хімічних наук, доцент,  
провідний науковий співробітник\*\*

E-mail: drvib500@gmail.com

**К. В. Калафат\***

E-mail: K.V.Kalafat@nas.gov.ua

**В. Л. Дріжд**

Аспірант\*

E-mail: drizhd@nas.gov.ua

**Г. В. Загорій**

Доктор фармацевтичних наук, професор\*\*

E-mail: Ph.G.Zag@gmail.com

\*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України  
вул. Харківське шосе, 50, м. Київ, Україна, 02160

\*\*Кафедра промислової фармації  
Київський національний університет технологій та дизайну  
вул. Неміровича-Данченка, 2, м. Київ, Україна, 01011

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Антибактеріальні (антимікробні) покриття – це відносно нові функціональні матеріали, які мають бактеріостатичні та бактерицидні властивості. За оцінками експертів Transpacency Market Research, світовий ринок антибактеріальних матеріалів подвоюється кожні 5 років. В 2018 році він має перевершити відмітку у \$ 3 млрд [2].

Механізм дії антибактеріальних засобів включає в себе наступні аспекти:

- втручання в синтез клітинної стінки;
- пошкодження клітинної мембрани;
- пригнічення синтезу білка;
- перешкоджання синтезу нуклеїнових кислот [3].

Антибактеріальні покриття містять біоцидні домішки, які поділяються на два основних типи: органічні та неорганічні. Найбільш поширеними препаратами органічного типу, що застосовуються в антибактеріальних покриттях, є солі четвертинного амонію та їх похідні [4, 5]. Біоцидна дія цієї групи речовин спрямована на пошкодження клітинної мембрани та денатурацію білка. Неорганічні антибактеріальні засоби, як правило, містять іони металу (срібло, цинк, мідь) на неорганічному носії, такому як цеоліт чи глина. Найбільш поширеною біоцидною домішкою в антибактеріальні фарби є так зване «наносрібло» [6, 7]. Доведено [8], що нанорозмірні біоциди діють за механізмами, що можуть повністю змінюватися в порівнянні зі звичайними аналогами ідентичного хімічного складу. Наночастки пролонгують антибактеріальні властивості покриття протягом досить довгого часу. А антибактеріальні покриття, що містять домішки нанометалів, є дуже ефективними проти бактеріальної адгезії та зростання бактерій на захищених поверхнях [6–8]. В багатьох випадках точні механізми токсичності наносполук щодо бактерій до кінця не вивчені. Але є інформація, що нанобіоциди здатні прикріплюватися до клітинної стінки бактерій шляхом електростатичних взаємодій з руйнування клітин мембрани [6] та викликати окислювальний стрес шляхом утворення вільних радикалів [9].

Відомо, що більшість представлених на світовому ринку антимікробних фарб містять в своєму складі наносрібло, яке ефективно вбиває бактерії різних видів: кишкову паличку (*E. Coli*, *L. monocytogenes*), сальмонелу (*S. Typhimurium*), стафілокок золотистий (*S. aureus*), ентерокок (*E. Faecalis*), синьогнійну паличку (*P. aeruginosa*) і ін. [2]. Приклад результатів випробувань антимікробної активності фарби з наночастинками срібла наведено в табл. 1.

Слід зазначити, що в літературі практично відсутня інформація щодо покриттів універсальної дії, які б одночасно забезпечували антимікробні та протипожежні властивості покриття. Тому ідея створення інноваційного покриття з доведеними антибактеріальною дією та протипожежною ефективністю є перспективною та необхідною для більшості об'єктів сучасного будівництва, а особливо для приміщень фармацевтичної промисловості. Поєднання інтумесцентної вогнезахисної та антибактеріальної технологій з використанням похідних монтморилоніту (ММТ) має вирішити проблему створення ефективного вогнезахисного покриття з високим ступенем біостійкості [10–13].

Таблиця 1

Динаміка бактерицидної дії антимікробної фарби з наносріблом на штами бактерій [2]

Штам	Зразки*	А**			
Час, годин		0	0,5	1,0	2,0
<i>E. coli</i>	+	6,0±0,1	6,0±0,1	6,0±0,1	6,0±0,2
	–	4,2±0,2	0	0	0
<i>S. typhimurium</i>	+	6,1±0,1	6,1±0,1	6,1±0,1	6,0±0,2
	–	4,3±0,1	0	0	0
<i>S. Aureus</i>	+	6,0±0,1	6,0±0,1	6,0±0,1	6,0±0,2
	–	5,3±0,1	0	0	0
<i>E. faecalis</i>	+	6,1±0,1	6,1±0,2	6,0±0,1	6,0±0,1
	–	4,3±0,2	0	0	0
<i>L. monocytogenes</i>	+	6,1±0,1	6,0±0,1	6,0±0,1	6,0±0,2
	–	4,4±0,1	0	0	0
<i>P. aeruginosa</i>	+	6,0±0,2	6,1±0,2	6,0±0,1	6,0±0,2
	–	5,6±0,2	3,0±0,2	1,0±0,1	0

Примітка: \* – (+) – контрольна культура; (–) – фарба з нано-сріблом; \*\* –А – логарифм кількості живих бактерій на поверхні зафарбованих зразків в різні проміжки часу (год) після нанесення бактерій

## 3. Ціль та задачі дослідження

Метою дослідження є вивчення впливу монтморилоніту, модифікованого іонами срібла та четвертинними амонієвими катіонами, на стійкість до біоуражень інтумесцентної композиції (ІК) складу поліфосфат амонію (ПФА)/пентаеритрит (ПЕ)/меламін (МА)/співполімер етиленвініл-ацетата (ЕВА).

Поставлена мета передбачає вирішення наступних задач:

- визначення біоцидної активності монтморилоніту з катіонами срібла у складі інтумесцентного покриття;
- випробування вогнезахисної ефективності інтумесцентних покриттів, що містять модифіковані наноглини.

## 4. Матеріали та методи дослідження впливу органоглин на формування та фізичні характеристики коксового шару

### 4.1. Матеріали та обладнання, використані у експерименті

В дослідженні використовували поліфосфат амонію типу II CF-APP201 (Shifang Changfeng Chemical Co., Ltd., Китай), пентаеритрит мікронізований марки RN-P та меламін RN-M 40 (Roshal Group, РФ), співполімер ЕВА Mowilith 1780 (Clariant, Німеччина), оксид титану TiO<sub>2</sub> (Суміхіпро, Україна), цетилтриметиламонію бромід (PanReac AppliChem, Іспанія), нітрат срібла (Alfa Aesar GmbH & Co KG, Німеччина).

Для синтезу органоглин використовували бентонітову глину Кудрінського родовища (виробництва ЗАТ «Бента», кримський кіл), яка за даними технічної документації містить до 95–98 % ММТ та характеризується відсутністю піщанистих домішок. Присутність домішок в глинах контролювали ІЧ-спектроскопією на ІЧ Фур'є спектрометрі BX-11 Spectrum (Perkin Elmer, США). Розмір, форму і мікроструктуру отриманих

зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490 LV (JEOL, Японія).

#### 4. 2. Модифікація Na-MMT нітратом срібла

У колбі ємністю 300 мл диспергували 5 г Na-MMT в 100 мл дистильованої води при кімнатній температурі, потім додавали 50 мл 10 % розчину нітрату срібла і перемішували на магнітній мішалці протягом 3 год. Суспензію глини витримували при кімнатній температурі протягом доби, декантували, осад фільтрували. По завершенні процесу отриманий матеріал промивали для видалення надлишку нітрату срібла до  $pH \approx 5-6$ , висушували при температурі 20–40 °C. Отримали 3,80 г глини, модифікованої сріблом (Ag-MMT).

#### 4. 3. Модифікація Na-MMT хлоридом полігексаметиленгуанідину

У колбі ємністю 500 мл диспергували 5 г Na-MMT в 200 мл дистильованої води при кімнатній температурі протягом 30 хв. Потім в отриману суспензію додавали 4 г хлориду полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) у вигляді 50 % розчину у воді і перемішували 5 год при температурі 80 °C. Осад монтморилоніту, модифікованого катіоном ПГМГ (ПГМГ-MMT), відфільтровували, три рази промивали дистильованою водою шляхом декантації і висушували при кімнатній температурі. Отримали 5,1 г органоглини ПГМГ-MMT.

#### 4. 4. Модифікація Na-MMT цетилтриметиламоній бромідом

У колбі ємністю 500 мл диспергували 10 г Na-MMT в 200 мл дистильованої води при кімнатній температурі. Потім додавали 200 мл 0,05 М розчину цетилтриметиламоній броміду в гарячій воді. Суміш перемішували на магнітній мішалці протягом 3 годин при температурі 50–60 °C. Суспензію глини витримували при кімнатній температурі протягом доби, декантували, осад фільтрували, промивали дистильованою водою, центрифугували. Сушили при температурі 60 °C протягом двох діб до постійної ваги. Отримали 10,7 г монтморилоніту, модифікованого ЦТА (ЦТА-MMT).

#### 4. 5. Приготування інтумесцентної композиції

У лабораторний бісерний млин поміщали компоненти інтумесцентної системи (поліфосфат амонію, пентаеритрит, меламін) при співвідношенні (3:1:1) відповідно. Далі послідовно додавали до суміші необхідну кількість домішки та оксиду титану. В останню чергу добавляли 25 % води від маси твердих компонентів. Суміш перемішували протягом 30 хв, відокремлювали від бісеру. В отриману пасту додавали водну дисперсію полімеру або нанокompозиту і перемішували з використанням міксеру при швидкості не більше 200 об./хв. Готову інтумесцентну композицію використовували для подальших досліджень.

#### 4. 6. Вогневі випробування

Приготовлені інтумесцентні композиції (фарби) пензлем наносили на дерев'яні бруски, приготовані згідно ГОСТ 16363-98. Попередньо висушені і зважені зразки деревини з покриттями закріплювали на приладі для визначення вогнезахисної ефективності згідно ГОСТ 16363-98.

#### 4. 7. Визначення ефективності інтумесцентних фарб проти дерево-фарбувальних і цвілевих грибів

Як тест-організми використовували такі види мікроміцетів: *Aspergillus terreus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Paecilomyces variotti*, *Trichosporium chetomorphum*, *Aspergillus hennebergii*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium cyclopium*, *Penicillium purpurogenum*. Підготовлені зразки деревини встановлюють в ексикатор і витримують протягом 15 діб. Стан зразків оцінюють візуально. При поточній оцінці стану зразків враховують (%) середню площу ураження грибами їх поверхонь. Після закінчення випробування додатково оцінюють стадію розвитку грибів (в балах).

Середню площу ураження грибами зразків визначають як відношення суми площ, уражених грибами, до загальної площі зразків. Оцінку стадії розвитку грибів на зразках проводять за шестибальною шкалою згідно ГОСТ 30028.4.

#### 5. Результати досліджень фізико-хімічних показників, стійкості до біоуражень та вогнезахисної ефективності

##### 5. 1. Фізико-хімічні властивості модифікованих наоглин

Як модифікатори ММТ були застосовані четвертинні амонієві катіони – цетилтриметиламоній (ЦТА) та катіон полігексаметиленгуанідину (ПГМГ), а також катіони срібла (Ag).

Четвертинні амонієві катіони були обрані як модифікатори ММТ для вирішення проблеми збільшення міжшарових просторів та гідрофобізації поверхні силікату з метою забезпечення його сумісності з полімерними молекулами ІК. Крім того, органомодифікація ММТ збільшує ступінь розсування силікатних пластин й відокремлення їх одна від однієї. Це створює умови для структурування й підвищення реологічних властивостей інтумесцентної фарби. Таким чином утворюється покриття з наноструктурною поверхнею, стійкою до дії вологи та умов навколишнього середовища.

Двожак характер гуанідинової сполуки (як ефективного біоцида та антипірена) має забезпечити ІС антибактеріальними властивостями та додатковими показниками вогнезахисної ефективності.

Процедура отримання органомодифікованих похідних ММТ з природної бентонітової глини складається з двох основних етапів:

- 1) збагачення глини з метою вилучення ММТ у вигляді Na-модифікованої форми (Na-MMT);
- 2) органомодифікація Na-MMT органічними сполуками (або іонами Ag).

Перетворення бентонітової глини у Na-MMT необхідне через те, що іони  $Na^+$  характеризуються стеричною сумісністю з поверхнею шаруватих алюмосилікатів. Іони  $Na^+$  не утворюють таких великих гідратних оболонок, як іони  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Відомо, що катіони  $Ca^{2+}$  та  $Mg^{2+}$  збільшують міжшарові відстані у ММТ на додаткові 3 Å в порівнянні з Na-формою ММТ. Проте взаємодія полярних глин Ca- чи Ca-Mg-форм навіть з полярними олігомерами та полімерами є стерично утрудненою. Диспергування Ca-Mg-форм ММТ є малоефективним і не призводить до помітної інтеркаляції органічних молекул в міжплощинні простори



алюмосилікату. Спостерігається також значне зниження ступеню ексfolіації силікатних частинок в полімерній матриці. Тому перетворення бентонітової глини в натрієву форму є досить важливим з точки зору всієї технології отримання ММТ високого ступеню чистоти. Це в певній мірі стосується й отримання органоглин, нанокомпозитів та композиційних сумішей.

Для ідентифікації Na-модифікованого ММТ, який в подальшому застосовувався як вихідна сировина для отримання органо модифікованих ММТ, застосовували метод ІЧ-спектроскопії. Цей метод є чутливим до природи шаруватих силікатів, а також до вмісту октаедричних атомів (Al, Fe, Mg) в структурі аналізованої речовини, а відповідно й до змін, що відбуваються на різних стадіях обробки мінералів. При аналізі ІЧ-спектрів природних і модифікованих бентонітів відокремлюють дві основні області. В області 4000–3000  $\text{cm}^{-1}$  знаходяться смуги валентних коливань ОН-груп, що належать до октаедричних катіонів, а також молекул води, асоційованих за допомогою водневих зв'язків. В області 1400–400  $\text{cm}^{-1}$  зосереджені смуги поглинання силікатної структури глини. ІЧ-аналіз органо модифікованих ММТ докладно описаний в [10]. З ІЧ спектрів походить, що в модифікованій глині відбулося зменшення інтенсивності пропускання при частоті 3650–3635  $\text{cm}^{-1}$ , пов'язане зі збільшенням гідроксильних груп у зразках. Така зміна інтенсивності смуги, найімовірніше, означає зростання обмінної ємності модифікованої глини в порівнянні з вихідною. Це є наслідком збільшення міжшарових відстаней ( $d$ , нм) органо модифікованого природного силікату. Значення  $d$ , розраховані за формулою Вульфа-Брега із залученням даних рентгенофазового аналізу модифікованих наноглин, представлені у табл. 2.

Таблиця 2

Міжшарові відстані ( $d$ , нм) та вміст органічної складової (%) в модифікованих монтморилонітах

Катіон	$d$ , нм	%
Na	1,19	7,24
ЦТА	1,95	33,2
ПГМГ	2,06	35,4
Ag	1,42	7,75

Вміст органічної складової в органо модифікованих ММТ розраховували за даними елементного аналізу по визначенню вмісту вуглецю в зразках. Треба зазначити, що такий метод розрахунку кількості модифікатора не надає інформації, яким чином органічні молекули розташовані в структурі глини – інтеркалюються в матрицю алюмосилікату чи сорбуються на поверхні. Тим не менш, він дозволяє визначити кількість органічної сполуки, яка складає 33–35 % (табл. 2) від загальної маси ММТ.

Для отримання монтморилоніта, модифікованого сріблом (Ag-MMT), натрієву глину обробляли водним розчином нітрату срібла. За даними рентгенофлуоресцентного аналізу продукт модифікації містить 7,75 %

Ag і практично не містить катіонів  $\text{Na}^+$ , що свідчить про кількісний перебіг катіонного обміну.

## 5. 2. Біоцидна активність монтморилоніту з катіонами срібла та гуанідину у складі інтумесцентного покриття

Для визначення ефективності інтумесцентних фарб по відношенню до цвілевих та деревфарбувальних грибів за ГОСТ 30028.4 були підготовані ІК, склад яких наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Склад інтумесцентних композицій

№	Шифр зразку	Основа	Органоглина
1	ІК-I	ПФА/ПЕ/МА/ЕВА/ $\text{TiO}_2$	–
2	ІК-II	ПФА/ПЕ/МА/ЕВА/ $\text{TiO}_2$	ЦТА-ММТ, 2 %
3	ІК-III	ПФА/ПЕ/МА/ЕВА/ $\text{TiO}_2$	ПГМГ-ММТ, 2 %
4	ІК-IV	ПФА/ПЕ/МА/ЕВА/ $\text{TiO}_2$	Ag-MMT, 2 %
5	ІК-V	ПФА/ПЕ/МА/ЕВА/ $\text{TiO}_2$	Ag-MMT+ +ПГМГ-ММТ, (1+1) % %

Приготовані композиції ІК-I–ІК-V були нанесені на дерев'яні бруски з метою визначення їх ефективності проти дерев-фарбувальних і цвілевих грибів. Оцінку проводили після закінчення 15 діб експозиції за величиною середньої площі, ураженої грибами поверхні зразків (%), і за стадією розвитку гриба. Останню оцінювали за п'ятибальною системою:

0 – абсолютно чисті зразки при візуальному огляді і під мікроскопом;

1 – візуально чисті зразки, при огляді під мікроскопом видно дрібні ураження у вигляді плям одного виду грибів, стадія спороношення відсутня;

2 – поверхневий розвиток міцелію окремих видів грибів у вигляді плям, стадія спороношення відсутня;

3 – рясні розростання міцелію окремих видів грибів, початок стадії спороношення одного з видів грибів;

4 – чітко видно зростання грибів при візуальному огляді, різні стадії спороношення більшості видів грибів;

5 – глибоке ураження грибами всієї площі зразка, інтенсивне спороношення.



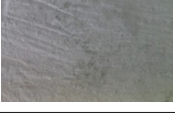
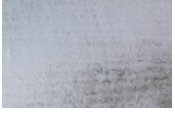
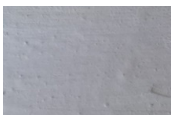
В табл. 4 наведені результати оцінки ефективності фарб проти цвілевих і деревфарбувальних грибів.

Залежність міри вогнезахисту інтумесцентних композицій від домішок органоглин після випробувань на стійкість до біоуражень продемонстрована методом випробувань вогнезахисної ефективності згідно ГОСТ 16363-98. Результати випробувань вогнезахисної ефективності наведено в табл. 5.

Очікувано, що зростання втрати маси зразків після випробувань пропорційно ступеню біоураження покриття. Максимальне зниження вогнезахисної ефективності характерно для зразка ІК-I, в покритті якого домішки наноглин відсутні. В протилежність цьому, найбільшу вогнезахисну ефективність виявив зразок ІК-V, в покритті якого є домішка Ag-MMT+ПГМГ-ММТ.

Таблиця 4

Результати оцінки ефективності фарб проти цвілевих і деревофарбувальних грибів

№	Шифр зразку	Зовнішній вигляд	Площа ураження, %	Стадія розвитку гриба, бал
1	ІК-I		більше 50	3–5 не ефективно
2	ІК-II		більше 50	3–5 не ефективно
3	ІК-III		10–30	1–2 ефективно
4	ІК-IV		10–30	1–2 ефективно
5	ІК-V		0–10	0–1 високоєфективно

Таблиця 5

Втрата маси зразків після випробувань за методом керамічної труби

№	Шифр зразку	Втрата маси, %	
		Контрольні зразки	Зразки після випробувань біоураження
1	ІК-I	8,5	11,2
2	ІК-II	6,8	9,4
3	ІК-III	5,3	8,2
4	ІК-IV	5,9	7,4
5	ІК-V	6,4	8,0

### 5. 3. Натурні вогневі випробування інтумесцентних фарб

Залежність міри вогнезахисту деревини інтумесцентними фарбами від домішок наноглини продемонстрована методом випробувань вогнезахисної ефективності згідно ГОСТ 16363-98. Склад готових вогнезахисних фарб на базі ІК-I (ПФА/ПЕ/МА/ЕВА) та з домішками наноглини наведено у табл. 6. У якості домішок були використані органоглини: Na-MMT, ЦТА-MMT, ПГМГ-MMT та Ag-MMT.

Інтумесцентні фарби були приготовані двома способами:

а) глина змішувалася нарівні з другими твердими компонентами;

б) глина у необхідній кількості попередньо змішувалася протягом 2 год. з дисперсією ЕВА для отримання інтеркальованого нанокомпозиту.

Таблиця 6

Склад вогнезахисних фарб для деревини

Компонент	Вміст компонента у системі, мас. %				
	1	2	3	4	5
ПФА	20	20	20	20	20
МА	10	10	10	10	10
ПЕ	10	10	10	10	10
ЕВА	15	20	20	20	20
TiO <sub>2</sub>	10	10	10	10	10
вода	35	33	33	33	33
Na-MMT	–	–	–	–	–
ЦТА-MMT (спосіб а)	–	2	–	–	–
ЦТА-MMT (спосіб б)	–	–	2	–	–
ПГМГ-MMT	–	–	–	2	–
ПГМГ-MMT+Ag-MMT	–	–	–	–	2
Макс. Т димових газів, °С	224	205	200	208	210
Середня втрати маси, %	8,5	5,3	4,8	5,9	6,4
Група вогнезахисної ефективності	I	I	I	I	I
В'язкість, Па·с	7,03	12,3	14,2	11,9	10,8

### 6. Обговорення результатів дослідження впливу наноглини на стійкість до біоуражень та на вогнезахисну ефективність інтумесцентних покриттів

Порівняння зовнішнього вигляду зразків ІК-I–ІК-V (табл. 4) дозволяє констатувати, що біоцидні домішки ПГМГ-MMT та Ag-MMT підвищують стійкість вогнезахисної фарби складу ПФА/ПЕ/МА/ЕВА/TiO<sub>2</sub> по відношенню до цвілевих і деревофарбувальних грибів дослідженого штаму. Суттєво, що суміш наноглини ПГМГ-MMT+Ag-MMT, випробувана в концентраціях (1+1) % відповідно до ГОСТ-30028.4, проявляє синергичний ефект. Така композиція відноситься до високоєфективних антисептиків, що можуть використовуватись для захисту деревини від грибів синяви та цвілі.

Результати вогневих випробувань ІК-I–ІК-V (табл. 5) очікувано показують зростання втрати маси зразків пропорційно ступеню біоураження. Найбільше зниження вогнезахисної ефективності з втратою I групи спостерігається для зразка ІК-I, де домішки наноглини відсутні. Найменшою втратою маси після впливу керамічної труби характеризується зразок ІК-V, покриття якого класифікується як високоєфективне проти цвілевих і деревофарбувальних грибів.

Треба зазначити, що в Україні дозволено застосовувати для вогнезахисту деревини лише ті засоби, що забезпечують I групу вогнезахисної ефективності.

Аналіз даних випробувань вогнезахисної ефективності фарб ІК-I–ІК-V згідно ГОСТ 16363-98 (табл. 6) свідчить, по-перше, про незначний ефект домішок на-

ноглин у систему ПФА/ПЕ/МА/ЕВА, а по друге, про відносно низьку чутливість досліджуваної системи до структури домішки. Якщо порівняти значення температури вихідних газів, що спостерігаються за присутністю у системі глини Na-MMT (№ 2, табл. 6) чи організованої глини ЦТА-MMT (№ 3, 4, табл. 6), то можна констатувати незначне зниження температури з 224 °C для ненаповненої ІК-І (№ 1, табл. 6) до 205 °C для систем, що містять ЦТА-MMT (№ 3, 4, табл. 6). Тим не менш, домішки наноглин в водні інтумесцентні фарби для деревини здатні, як це було показано раніше, пролонгувати термін експлуатації покриття [10]. При використанні наноглин з антибактеріальними властивостями (наприклад, ПГМГ-MMT, Ag-MMT чи суміш) – підвищити стійкість до біоуражень. Крім того, домішки наноглин сприяють зростанню в'язкості фарби (табл. 6) та можуть бути використані, як ефективні згущувачі.

Раніше [2] було продемонстровано, що наявність в складі фарби «Евафарб» іонів наносрібла і похідних полігексаметиленгуанідину забезпечує покриття широкий спектр біоцидної дії: бактерицидної, віруліцидної, фунгіцидної, спороцидної та альгіцидної. Дані з антибактеріальних властивостей покриття «Евафарб», що були досліджені згідно з національними стандартами та методиками, представлені в табл. 7.

Таблиця 7

Ефективність знезараження об'єктів, оброблених фарбою «Евафарб», за штучної контамінації тест-штамами

Об'єкт знезараження	Ефективність знезараження через 24 год/30 днів				
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>	<i>A. niger</i>	<i>M. tuberculosis B<sub>5</sub></i>
Деревина	90,4/97,0	92,2/99,2	94,5/99,5	91,2/91,2	100/100
Гіпсокартон	93,1/91,0	90,5/99,4	90,5/95,0	91,5/93,5	100/100
Бетон	90,0/93,9	91,5/97,0	89,9/91,0	90,5/95,5	98,7/100

За висновком мікробіологічних досліджень фарба, яка містить у своєму складі суміш катіонів Ag<sup>+</sup> та ПГМГ<sup>+</sup>, характеризується знезаражувальною дією по відношенню до грампозитивних та грамотрибуальних бактерій, а також до цвілевих грибів. Тому використання протипожежних інтумесцентних фарб такого

складу може бути частиною дезінфекційних заходів в громадських приміщеннях, медичних установах, на фармацевтичних підприємствах.

## 7. Висновки

1. Визначена стійкість інтумесцентних покриттів складу поліфосфат амонію/пентаеритрит/меламін/ЕВА/оксид титану з домішками монтморилоніту, модифікованого гуанідиновими та четвертинними амонієвими катіонами, а також іонами срібла, по відношенню до цвілевих і деревфарбувальних грибів. Показано, що застосування монтморилоніту, модифікованого іонами срібла та гуанідиновим катіоном підвищує клас біоцидної ефективності покриття від «не ефективного» до «ефективного». Встановлено, що суміш Ag-монтморилоніту та ПГМГ-монтморилоніту проявляє синергічну дію проти цвілевих і деревфарбувальних грибів та забезпечує клас біоцидної ефективності покриття «високо ефективний».

2. Проведено натурні вогневі випробуванням інтумесцентних фарб для деревини складу поліфосфат амонію/пентаеритрит/меламін/співполімер ЕВА/оксид титану, які містять Na-MMT, ЦТА-MMT, ПГМГ-MMT та Ag-MMT, за ГОСТ 16363. Показано, що домішки наноглин в водні інтумесцентні фарби знижують температуру димових газів та переводять деревину у І групу вогнезахисної ефективності.

Результати дослідження дозволяють рекомендувати внесення суміші (ПГМГ-MMT+Ag-MMT) в рецептури інтумесцентних фарб, як ефективної антибактеріальної домішки, що має знезаражувальну дію по відношенню до грампозитивних та грамотрибуальних бактерій, а також до цвілевих грибів.

## Подяки

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантової підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом Ф-71 для наукових і науково-технічних проектів академічних інституцій та вищих навчальних закладів Криму і тимчасово окупованих територій, що розміщуються на базі інших вітчизняних установ.

## Література

1. Regulation (EU) No 305/2011 of the European Parliament and of the Council laying down harmonised conditions for the marketing of construction products and repealing Council Directive 89/106/EEC [Electronic resource]. – Available at: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32011R0305>
2. Вахитова, Л. Н. Новые материалы в строительстве. Антимикробные ЛКМ в Украине [Текст] / Л. Н. Вахитова, М. П. Лапушкин // Будівництво України. – 2013. – № 3. – С. 8–11.
3. Pat. No. US 20080161268 A1. Quaternary ammonium salt antibacterial and water-borne coating material having antibiotic property containing the same [Text] / Yen C-L, Tien P, Huang Y.-C., Huang C. H.; Compal Electronics, Inc. – No. US 11/829,085; declared: 27.07.2007; published: 03.07.2008.
4. Xue, Y. Antimicrobial Polymeric Materials with Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts [Text] / Y. Xue, H. Xiao, Y. Zhang // International Journal of Molecular Sciences. – 2015. – Vol. 16, Issue 2. – P. 3626–3655. doi: 10.3390/ijms16023626
5. Ng, V. W. L. Antimicrobial Polycarbonates: Investigating the Impact of Nitrogen-Containing Heterocycles as Quaternizing Agents [Text] / V. W. L. Ng, J. P. K. Tan, J. Leong, Z. X. Voo, J. L. Hedrick, Y. Y. Yang // Macromolecules. – 2014. – Vol. 47, Issue 4. – P. 1285–1291. doi: 10.1021/ma402641p

6. Peyre, J. Co-Grafting of Amino-Poly(ethylene glycol) and Magainin I on a TiO<sub>2</sub> Surface: Tests of Antifouling and Antibacterial Activities [Text] / J. Peyre, V. Humblot, C. Methivier, J.-M. Berjeaud, C.-M. Pradier // The Journal of Physical Chemistry B. – 2012. – Vol. 113, Issue 47. – P. 13839–13847. doi: 10.1021/jp305597y
7. Bagheri, M. Mode of Action of Cationic Antimicrobial Peptides Defines the Tethering Position and the Efficacy of Biocidal Surfaces [Text] / M. Bagheri, M. Beyermann, M. Dathe // Bioconjugate Chemistry. – 2012. – Vol. 23, Issue 1. – P. 66–74. doi: 10.1021/bc200367f
8. Hajipour, M. J. Antibacterial properties of nanoparticles [Text] / M. J. Hajipour, K. M. Fromm, A. Akbar Ashkarran, D. Jimenez de Aberasturi, I. R. de Larramendi, T. Rojo et. al. // Trends in Biotechnology. – 2012. – Vol. 30, Issue 10. – P. 499–511. doi: 10.1016/j.tibtech.2012.10.007
9. Bahar, A. Antimicrobial Peptides [Text] / A. Bahar, D. Ren // Pharmaceuticals. – 2013. – Vol. 6, Issue 12. – P. 1543–1575. doi: 10.3390/ph6121543
10. Vakhitova, L. The effect of organoclays on the fire-proof efficiency of intumescent coatings [Text] / L. Vakhitova, V. Drizhd, N. Taran, K. Kalafat, V. Bessarabov // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 6, Issue 10 (84). – P. 10–16. doi: 10.15587/1729-4061.2016.84391
11. Wang, J. The protective effects and aging process of the topcoat of intumescent fire-retardant coatings applied to steel structures [Text] / J. Wang // Journal of Coatings Technology and Research. – 2015. – Vol. 13, Issue 1. – P. 143–157. doi: 10.1007/s11998-015-9733-9
12. Mariappan, T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review [Text] / T. Mariappan // Journal of Fire Sciences. – 2016. – Vol. 34, Issue 2. – P. 120–163. doi: 10.1177/0734904115626720
13. Puri, R. G. Intumescent coatings: A review on recent progress [Text] / R. G. Puri, A. S. Khanna // Journal of Coatings Technology and Research. – 2016. – Vol. 14, Issue 1. – P. 1–20. doi: 10.1007/s11998-016-9815-3